

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-148152

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	M		
	4/88	K		
	8/10	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-309932

(22) 出願日 平成6年(1994)11月17日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303  
-325

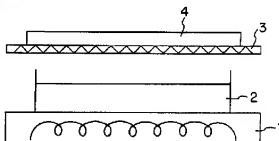
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質溶液によりコーティングした後、水蒸気によりその溶液中の溶媒を沸点以上に加熱して除去してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極及びその製造方法。

【効果】本発明により作製した電極は、ひび割れは全く生じず、また不純物も認められない。また本発明によれば、大面積（100cm<sup>2</sup>以上）の電極であってもひびのない均一な電極を得ることができ、例えば開放起電力で0.95V（水素-空気使用、温度60℃）という高性能の電池を得ることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質溶液によりコーティングした後、水蒸気によりその溶液中の溶媒を沸点上に加熱して除去してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項2】 上記電極の表面層が、ガス拡散層としての撥水化カーボンペーパー上に形成された触媒層である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項3】 上記高分子電解質溶液がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂のアルコール溶液である請求項1又は2記載の高分子型燃料電池用電極。

【請求項4】 触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質溶液でコーティングした後、この電極に水蒸気を通すことによりその溶液中の溶媒を沸点以上に加熱し、その溶媒を水蒸気に同伴させて除去することとを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】 上記電極の表面層が、ガス拡散層としての撥水化カーボンペーパー上に形成された触媒層である請求項4記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項6】 上記高分子電解質溶液がパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂のアルコール溶液である請求項4又は5記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池用電極及びその製造方法に関し、より具体的には、固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、その電極表面層の触媒層の処理方法及びこの処理法により得られた電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は、イオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては、具体的にはイオン交換樹脂膜等が使用され、この高分子電解質を挟んで負極及び正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を、また正極側には酸素又は空気を供給することにより電気化学反応を起こさせ、電気を発生させるものである。

【0003】 その固体高分子電解質に接する負極及び正極の両電極としては、その電極中に反応を促進させるために触媒粒子を添加、混入した形式のものが開発されてきているが、この形式の電極の製造法についても、これまで種々のものが提案されてきており、その一つの系統として、その触媒粒子にさらにポリテトラフルオロエチレンを混合する形式のものが知られている。

2

【0004】 例えば、米国特許3297484号明細書では、白金ブラック、パラジウムブラック等の触媒粒子、或いはこれらを炭素粒子に担持させた触媒粒子をポリテトラフルオロエチレンと混合した混練物を電極シートとし、これを高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が、また、米国特許3432355号明細書では、その混練物を、別途ポリテトラフルオロエチレンのフィルム上にスラリーとして塗布して電極シートとし、これを高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が提案されている。

【0005】 この技術において、触媒粒子にそのようにポリテトラフルオロエチレンを混合するのは、主としてその電極シート中で触媒層を形成する触媒成分を結合、結着させるためのものであるが、このように高分子電解質と電極シートとをただ接合するだけでは、反応サイト（反応域）が両者間の二次元的な界面に限られ、実質的な作用面積が小さい。これを改善する手法の一つとして、固体電解質としてのスチレン-ジビニルベンゼンスルホン酸樹脂膜に対し、触媒金属を担持したカーボン粉末とスチレン-ジビニルスルホン酸樹脂粉末とポリスチレン結合剤との混合物からなる電子-イオン混合伝導体層を接合することにより、電極材料と固体高分子電解質との接点を多くし、反応サイトの三次元化を図ることが提案されている。

【0006】 「電気化学」、53、No. 10（1985）、P. 812～817では、上記三次元化技術を紹介し、そのようにスチレン-ジビニルベンゼン系のイオン交換樹脂膜を電解質とした固体高分子型燃料電池においては、電子-イオン混合伝導体層を設けたにしても、取り出し得る電流密度が低い等の難点がある旨指摘した上で、これに代わるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜を使用する場合について、反応サイトを三次元化し、作用面積を上げる試みが紹介されている。

【0007】 これによれば、固体高分子電解質としてパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜の一種であるNAFION膜を使用し、このNAFION膜の片面に無電解メッキ法（浸透法）により白金電極を接合して水素極すなわちアノード側電極とする一方、この電極の対極を構成する酸素極すなわちカソード側電極については、概略、以下の工程により製作されている。

【0008】 まず、酸素極用の電極触媒粉末として、白金ブラック粉末又は10%の白金を担持したカーボン粉末（以下、「白金担持カーボン粉末」という）を用い、これにアンバーライトIR-120B（T-3）（スチレン-ジビニルベンゼンスルホン酸樹脂、Na型、粒径30μmの粉末、Organic社製、商品名）又はNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、H型、脂肪族アルコールと水との混合溶液中5%溶液、Aldrich Chemical社製、商品名）を、種々の混合比で混合する。

【0009】次いで上記各混合物に対し、ポリテトラフルオロエチレンを、懸濁液状で、白金ブラック粉末の場合は固形分重量割合で30%、白金担持カーボン粉末の場合には同じく60%、添加し混練した後、この混練物を圧延してシート状とし、真空乾燥後、この酸素極シートを固体高分子電解質としてのNAFION膜に対して温度100℃、圧力210 kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスする、というものである。

【0010】これによれば、固体高分子電解質としてのNAFION膜に対し、これに一体に接合される酸素極にイオン交換樹脂を混入することにより、電極反応サイトの三次元化を図り、これによって付極特性を著しく向上させることができ、このイオン交換樹脂の混入による効果は、特に白金担持カーボンを電極触媒とした場合に大きい旨指摘されている。そしてここでは、白金ブラック粉末又は白金担持カーボン粉末からなる触媒粒子が、これに混入された高分子電解質によりコーティングされ、また上記「白金ブラック粉末の場合は固形物重量割合で30%、白金担持カーボン粉末の場合には同じく60%」の割合で添加されたポリテトラフルオロエチレンが、結着剤に相当している。

【0011】以上の技術では、その電極シートは（フィルムを用いる米国特許3432355号の場合を除き）何れもその電極材料の混練物を圧延等によりシート化することにより作製されているが、この電極シートの作製すなわちシート化の態様としては、その基材として別途多孔性のペーパー又はシートを用い、これに触媒粒子等の触媒層形成成分を担持させる形式で行う手法も行われている。この場合にはそのペーパー又はシートとして例えば所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーを用い、これにポリテトラフルオロエチレン系のディスバージョンを含浸させた後、熱処理をし、この脱水化カーボンペーパー上に、触媒粒子等の電極構成成分を付着、担持させるものであるが、その一例として特公平4-162365号公報がある。

【0012】この公報の技術は、電極シートを構成する触媒層用微粉として、白金触媒担持のカーボンブラックと触媒無担持のカーボンブラックとの混合物を用いる点に特徴を有するものであるが、そのシート化用として脱水化カーボンペーパーが使用され、触媒粒子を含む微粉粉末の混合物は、この脱水化カーボンペーパー上に散布され、加熱下、プレスをすることによって付着されており、また、ここでもこれら触媒粒子はイオン交換樹脂で被覆され、ポリテトラフルオロエチレンで処理されている。

【0013】本発明者は、返ってポリテトラフルオロエチレンを用いることなく、製造工程を簡略化し、その電池性能上も優れた固体高分子型燃料電池用電極を製造する方法を別途開発し、先に特許出願としているが（特願平4-358058号、特願平4-358059号）、

この場合にも、基材シートとしてそのような脱水化カーボンペーパーを使用する点では変わりはない。

【0014】上記出願に係る発明では、溶液中、触媒粒子としての白金担持カーボンブラックと固体高分子電解質（イオン交換樹脂）とをスラリーとし、これを脱水化カーボンペーパー上に膜状に塗布するか又は押過形式で堆積、付着させるものであるが、その後の研究成果によると、そのスラリー中にポリテトラフルオロエチレンをも添加、使用することも可能であり、この添加によりさらに有効な効果が得られている。

【0015】このように脱水化カーボンペーパーの使用の有無を問わず、触媒粒子及びこれに混入された高分子電解質からなる電極では、これを組み込んだ固体高分子型燃料電池中その触媒粒子が高分子電解質及びガス相と共存しており、この三相界面をより多く確保することにより、電池の性能を向上させることができるが、これにポリテトラフルオロエチレンを添加した場合には、これが結着剤としてだけでなく、ガス相を確保する効果もある反面、非導電性である面も持っている。

【0016】本発明者は、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極における、上記非導電性であることによる問題を、この電極の触媒層面の全面を固体高分子電解質でコーティングすることにより解決し、先に提案しており（特願平5-297281号）、これによってこの電極の特性を有効に向上させ、これを組み込んだ燃料電池の性能を格段に向上させることができるのである。

【0017】しかしこの技術を実施するには、固体高分子電解質の溶液を触媒層に対して噴霧等により含浸させた後、その溶媒を乾燥によって除去する必要があるが、この溶媒除去操作を例えば温度80℃、真空中で、12時間加熱するというように注意深く実施してもなお、この電解質（膜）の乾燥による収縮が避けられず、ひびが入り、このためこの電極の特性上も微妙に影響し、これを組み込んだ燃料電池の性能を低下させることが観察された。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極及びその製造法において、固体高分子電解質の溶液を触媒層に対して噴霧し含浸させた後、その溶媒を除去する操作を新規且つ独特の手法により行うことにより、この電解質（膜）に収縮やひび割れ等がない電極を得るとともに、その製造方法を提供することが目的とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの

混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質溶液によりコーティングした後、水蒸気によりその溶液中の溶媒を沸点以上に加熱して除去してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極を提供するものである。

【0020】また本発明は、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極の製造法において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質溶液でコーティングした後、この電極に水蒸気を通すことによりその溶液中の溶媒を沸点以上に加熱し、その溶媒を水蒸気に同伴させて除去することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法を提供するものである。

【0021】この場合、その触媒粒子としては白金ブラック粉末、白金合金粉末、白金担持カーボンブラック、パラジウムブラック粉末等、従来公知の触媒を同じく公知の形態でそのまま使用することができ、前述電極反応サイトの三次元化、或いはこの三相界面をより多く確保する等の面からして、これら粒子を、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂系の固体高分子電解質によりコーティングしたものを使用する。

【0022】また、そのコーティング用固体高分子電解質としては、ステレンジビニルベンゼンスルホン酸樹脂、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂等を使用することができ、上記コーティング用固体高分子電解質と同系統であり、またその優れた特性からして、例えばNAFION等のパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂を用いるのが有利である。

【0023】さらに固体高分子型燃料電池用電極は、電極シート形で適用されるのが通常であり、そのシート化としては、①その触媒構成材料を電池本体としての固体高分子電解質膜に直かに付着させる、②その触媒構成材料を混雑物として圧延等によりシート化する、③その懸濁液を基材シート（電極中で、ガス拡散層となる）としての脱水化カーボンペーパー上に付着させる、等各種態様で行われるが、本発明はこれらの何れの様態で得られた電極シートに対しても適用可能である。

【0024】また、本発明は、これらのうち③触媒粒子、電解質及びポリテトラフルオロエチレンからなるその触媒構成材料の懸濁液を、基材シート（電極中で、ガス拡散層となる）としての脱水化カーボンペーパー上に付着させる態様を採る場合に特に有利であり、この態様自体が備える優れた利点に加え、本発明による効果をさらに有効に得ることができ、この場合そのペーパーの脱水化剤としては、ポリテトラフルオロエチレン系のものであるのが望ましい。ここでポリテトラフルオロエチレン系とは、ポリテトラフルオロエチレンのほか、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その共重合体等をも含む意味である。

【0025】以下、本発明をさらに具体的に説明する。

図1は本発明の原理を説明するための模式図である。図1中、1はヒーター、2はヒーター1上に設置された水を受容した容器、3は台であり、この台3は載置する役目をすると同時に、水蒸気を通す必要があり、このため金属メッシュ等の通気性のよい構造を備えている必要がある。また4は電極であり、この電極は、その表面層の全面を固体高分子電解質溶液でコーティングした後、図示のとおり台3の上面に載置する。

【0026】次に操作態様について述べると、所定の方法を用いて作製した電極に高分子電解質溶液を膜が0.1~10mg/cm<sup>2</sup>程度となるよう含浸させる。これを金属メッシュ等の通気性のよい台3にのせる。ヒーター1により下から容器2中の水を例えば約90℃に加熱することにより水蒸気を生成させ、水蒸気が台3から電極を通り抜けるようにする。この時、台3を蒸発させた溶媒の沸点以上の温度に維持する。上記の状態例えば3時間経過後、電極を乾燥しないよう冷却して電解質膜でコーティングした電極を得る。これを十分に水を含んだ高分子電解質膜（NAFION膜等）と例えばホットプレスして燃料電池本体を得る。この電池を数分間純水の中に入れ、超音波洗浄を行う。

【0027】

【実施例】

①まず、ビーカー（容量：11）中で、白金をカーボンブラック粒子に対して50重量%の割合で担持した触媒粒子を調製し、この粒子に全量に対して20重量%となる量のNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、Du Pont社製、商品名）のアルコール溶液を加え、均一に混合した。②次いで、この混合液から溶媒を除去したが、この操作は、攪拌しながら、温度50℃に加熱し、次いでアシレーターにより吸引して容器内を減圧することにより溶媒の蒸発を促進し、蒸発した溶媒はその排出用導管に連結した冷却器により冷却するいわゆる貫流形式で実施し、凝縮した溶媒は他の容器に収容した。引続きここで得られたNAFION-117でコーティングされた触媒粒子にポリフロン（ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登録商標）のディスパーションを加えて均一な水性懸濁液とした。

【0028】③一方、表面積100cm<sup>2</sup>、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン（テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ダイキン工業社製、登録商標）のディスパーションを含浸させた後、熱処理を行い、ネオフロンで脱水化したカーボンペーパーを得た。この場合その量的割合は、ネオフロンがその全重量中20重量%占めるよう調整した。④次に、上記③で得た脱水化カーボンペーパー上で、②で得たコーティング触媒粒子の懸濁液を均し、この脱水化カーボンペーパー上にそのコーティング触媒粒子を均一に堆積させた。その均濁操作は、脱水化

カーボンペーパーを多孔板上に載置し、その上に上記懸濁液を注ぐ一方、上方を加圧して溶媒のみを透過させる、いわゆるメツツェ漏斗形式で実施した。

【0029】⑤上記脱水カーボンペーパー上に堆積した層がすなわち触媒層であるが、引続きその付着面に対し、固体高分子電解質として NAFION-117 (パナフルオロカーボンスルホン酸樹脂(H型)、アルコールと水との混合溶媒中5%溶液、Aldrich Chemical社製、商品名)のアルコール(エタノール)溶液を噴霧し、これを触媒層に  $4 \text{ mg/cm}^2$  となるよう含浸させた後、この固体高分子電解質含浸触媒層を有する電極について、次のとおり本発明による溶媒除去操作を適用した。

【0030】⑥上記で得た固体高分子電解質含浸触媒層を有する電極(図1中4)を金属メッシュからなる通気性のよい台3に載置し、ヒーター1により容器2中の水を  $90^\circ\text{C}$  に加熱することにより水蒸気を生成させ、台3から電極を通り抜けるようにした。この時、台3が蒸発させたい溶媒(アルコール)の沸点以上の温度  $90^\circ\text{C}$  を維持する。上記の状態を1時間経過後、電極を乾燥しないよう冷却した。こうして作製した電極シートは、ひび割れは全く認められず、また不純物も認められなかった。このようにひび割れない点は大面積 ( $100 \text{ cm}^2$  以上) であっても全く同様であった。

【0031】また、この電極の2枚間に十分に水を含ませた高分子電解質膜(NAFION-117膜)を挟み、温度  $140^\circ\text{C}$ 、圧力  $100 \text{ kg/cm}^2$  で60秒間ホットプレスして一体化し、これを数分純水中に入れ、超音波洗浄を行った。こうして電極シートと固体高分子電解質膜とを一体化したものを固体高分子型燃料電池用としてセットし、燃料として水素を、酸化剤として空気を通して電池としての性能を測定したところ、電池温度  $60^\circ\text{C}$  で開放起電力(電流を流さない時の電圧)  $0.95 \text{ V}$  が得られた。

【0032】

【発明の効果】本発明により作製した電極は、ひび割れは全く生じず、また不純物も認められない。また本発明によれば、大面積 ( $100 \text{ cm}^2$  以上) の電極であってもひびのない均一な電極を得ることができ、例えば開放起電力で  $0.95 \text{ V}$  (水素-空気使用、温度  $60^\circ\text{C}$ ) という高性能の電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を説明するための模式図。

【符号の説明】

- 1 ヒーター
- 2 水を取容した容器
- 3 台(金属メッシュ等)
- 4 電極

【図1】

